

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-103079

⑫ Int. Cl.¹
 C 04 B 35/49
 H 01 L 41/18

識別記号 101
 廃内整理番号 7412-4G
 J-7131-5F

⑬ 公開 昭和60年(1985)6月7日
 審査請求 未請求 発明の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 圧電磁器組成物

⑮ 特願 昭58-207850
 ⑯ 出願 昭58(1983)11月5日

⑰ 発明者 藤井 博満 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
 ⑱ 出願人 住友特殊金属株式会社 大阪市東区北浜5丁目22番地
 ⑲ 代理人 弁理士 押田 良久

明細書

1. 発明の名称

圧電磁器組成物

2. 特許請求の範囲

1 基本組成式を

$Pb_A \{ (Zn_{1/2} \cdot Nb_{2/3})_W \cdot (Ni_{1/2} \cdot Nb_{2/3})_X \cdot Ti_Y$
 $Zr_Z \} O_1$ と表わし、 $W + X + Y + Z = 1$ としたとき、組成範囲を限定する A , W , X , Y , Z が下記式を満足する組成よりなることを特徴とする圧電磁器組成物。

$$0.960 \leq A \leq 0.985$$

$$0 \leq W \leq 0.70$$

$$0 \leq X \leq 0.60$$

$$\text{ただし、 } 0.25 \leq W + X \leq 0.70$$

$$0.20 \leq Y \leq 0.40$$

$$0.075 \leq Z \leq 0.875$$

2 基本組成式を

$Pb_A \{ (Zn_{1/2} \cdot Nb_{2/3})_W \cdot (Ni_{1/2} \cdot Nb_{2/3})_X \cdot Ti_Y$
 $Zr_Z \} O_1$ と表わし、 $W + X + Y + Z = 1$ としたとき、組成範囲を限定する A , W , X , Y , Z が下

記式を満足する組成よりなる圧電磁器組成物において、 Pb の 5 モル%までを Ca , Sr , Ba 原子の少なくとも 1 種で置換することを特徴とする圧電磁器組成物。

$$0.960 \leq A \leq 0.985$$

$$0 \leq W \leq 0.70$$

$$0 \leq X \leq 0.60$$

$$\text{ただし、 } 0.25 \leq W + X \leq 0.70$$

$$0.20 \leq Y \leq 0.40$$

$$0.075 \leq Z \leq 0.875$$

3 基本組成式を

$Pb_A \{ (Zn_{1/2} \cdot Nb_{2/3})_W \cdot (Ni_{1/2} \cdot Nb_{2/3})_X \cdot Ti_Y$
 $Zr_Z \} O_1$ と表わし、 $W + X + Y + Z = 1$ としたとき、組成範囲を限定する A , W , X , Y , Z が下記式を満足する組成物に、

Li_2O 5 モル%以下、 Na_2O 5 モル%以下、

SnO_2 5 モル%以下、 Cr_2O_3 2 モル%以下、

Co_2O_3 2 モル%以下、 NiO 8 モル%以下、

ZnO 8 モル%以下、 Nb_2O_5 8 モル%以下、

の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする圧

電磁器組成物。

$$0.960 \leq A \leq 0.985$$

$$0 \leq W \leq 0.70$$

$$0 \leq X \leq 0.50$$

$$\text{ただし, } 0.25 \leq W + X \leq 0.70$$

$$0.20 \leq Y \leq 0.40$$

$$0.075 \leq Z \leq 0.875$$

4. 基本組成式

$Pb_4[(Zn_{1/8} \cdot Nb_{2/8})_w \cdot (Ni_{1/8} \cdot Nb_{2/8})_x \cdot Ti_x \cdot Zr_x]O_3$ と表わし、 $W + X + Y + Z = 1$ としたとき、組成範囲を規定する A 、 W 、 X 、 Y 、 Z が下記式を満足する組成よりなる圧電磁器組成物において、 Pb の 5 モル%までを Ca 、 Sr 、 Ba 原子の少なくとも 1 個で置換し、かつ

Li_2O 5 モル%以下、 Na_2O 5 モル%以下、
 SnO_2 5 モル%以下、 Cr_2O_3 2 モル%以下、
 Co_2O_3 2 モル%以下、 NiO 8 モル%以下、
 ZnO 8 モル%以下、 Nb_2O_5 3 モル%以下、
 の少なくとも 1 個を含有することを特徴とする圧電磁器組成物。

の圧電特性がすぐれた材料が要望されているが、そうした材料の一つとして $Pb(Zn_{1/8} \cdot Nb_{2/8})O_3 - Pb(Ni_{1/8} \cdot Nb_{2/8})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 系磁器（以下 PZN - PNN - PT - PZ と略称する）は用いられており、各種の用途に合せて改良がなされてきた。

すなわち、上記組成において Pb の一部を Ca 、 Sr 、 Ba 等で置換したり、あるいは Cr_2O_3 、 Co_2O_3 、 SnO_2 、 Li_2O 、 Na_2O 等酸化物（焼成により酸化物に変化するものも含む）を添加含有せしめて圧電特性の改良がなされた。しかし、いずれにおいても個々の特色はあるが、圧電定数（以下 d_{31} 、 d_{33} と略称する）、電気機械結合係数（以下 K_{31} 、 K_{33} と略称する）、及び誘電率（以下 ϵ_{33}/ϵ_0 と略称する）が共に大きく、かつキニリーポイント（以下 T_c と略称する）が高く、特性すべてにすぐれた圧電磁器材料は皆無であつた。

発明者は、PZN - PNN - PT - PZ の四成分固溶系磁器について、種々研究した結果、その四成分系の特定組成範囲にあるもの、又その指定組

$$0.960 \leq A \leq 0.985$$

$$0 \leq W \leq 0.70$$

$$0 \leq X \leq 0.50$$

$$\text{ただし, } 0.25 \leq W + X \leq 0.70$$

$$0.20 \leq Y \leq 0.40$$

$$0.075 \leq Z \leq 0.875$$

2. 発明の詳細な説明

この発明は、通常の蒸煮的方法で磁器体に焼成したのち、分極電界を印加することによって、電気的に活性化し、その残留圧電特性を利用する磁器組成物であつて、 $Pb(Zn_{1/8} \cdot Nb_{2/8})O_3 - Pb(Ni_{1/8} \cdot Nb_{2/8})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ の四成分固溶系磁器における Pb 量を化学量論値より若干減少せしめた磁器組成物に関する。

圧電磁器材料の代表的な用途の一つにスピーカー、センサーなど電気音響変換子があるが、この場合には小入力エネルギーに対して大きな変位と応力が高出力できることが望まれる。この種の用途には、従来より、圧電定数（ d_{31} 、 d_{33} ）、電気機械結合係数（ K_{31} 、 K_{33} ）及び誘電率（ ϵ_{33}/ϵ_0 ）など

成範囲において Pb の一部を Ca 、 Sr 、 Ba 等で置換したもの、あるいは Li_2 、 Na_2 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 等の酸化物を添加含有することにより、 d_{31} 、 d_{33} 、 K_{31} 、 K_{33} 、 ϵ_{33}/ϵ_0 が共に大きく、かつ通常の用途において使用上支障を来たさない程度に T_c が高い圧電磁器組成物が得られることを知見した。

すなわち、第 1 図に示す PZN - PNN - PT - PZ 四成分固溶系磁器は、 K_{31} 、 K_{33} 分布の傾向と ϵ_{33}/ϵ_0 分布の傾向が異なるため、 K_{31} 又は K_{33} が大となる組成を選定すると、 ϵ_{33}/ϵ_0 はそれに比例して大きくならない場合と、逆に小さくなる場合がある。又、 ϵ_{33}/ϵ_0 が大となる組成を選定すると、 K_{31} 又は K_{33} はそれに比例して大きくならない場合と、逆に小さくなる場合がある。更に、PZN 又は PNN 成分を増すと T_c が低下するなどの問題があつた。そして、 Pb の一部を Ca 、 Sr 、 Ba 等で置換した場合 ϵ_{33}/ϵ_0 は増大するが、 T_c は大巾に低下するため、置換前の基本組成材料の T_c が十分に大きないと、置換後の T_c は実用上支障を来たすほどに低下する恐れがあつた。

発明者は、かかる現状にかんがみ、これら種々の欠点を除くため、第1図に示す四成分固溶系磁器を設わす基本組成式

$$Pb_4 \{ (Zr_{1/2} \cdot Nb_{2/3})_W \cdot (Ni_{1/6} \cdot Nb_{2/3})_X \cdot Ti_{1/2} \\ Zr_{1/2} \} O_8$$

$$\text{ただし、 } W + X + Y + Z = 1$$

において、組成 A について研究を行つた結果、化学量論値 ($A = 1.00$) より減少させることにより、 d_{50} 、 d_{90} 、 K_{B1} 、 K_{B2} 、 e_{50}/e_0 及び T_c のいずれをも増大できる組成が得られることを知つた。

その一例を示すと、上記基本組成式において、 $W = X = 0.225$ 、 $Y = 0.825$ 、 $Z = 0.225$ の組成における Pb の組成 A を化学量論値より減少させて、 $A = 1.00$ モル～0.96 モルに変化させた場合の d_{50} 、 K_{B2} 、 T_c を測定した。その結果を第2図に示す。

その結果より、組成 A が 1.00 より減少するに従つて、 d_{50} 、 K_{B2} 、 T_c はいずれも増大することがわかる。しかし、 $A = 0.975$ モル前後の極大点をすぎ、更に減少させれば d_{50} 、 K_{B2} 、 T_c はいず

得られることがわかる。なお、Pb の一部を Ca 、 Sr 、 Ba 原子の少なくとも 1 個で置換すれば、前記基本組成式の組成 A が減少するが、置換前の A 量は置換後の A 量と Ca 、 Sr 、 Ba 原子の置換量の和に等しい。

更に、この発明は前記基本組成、又はその基本組成の Pb の 5 モル以下を Ca 、 Sr 、 Ba 原子の少なくとも 1 個で置換したものに、 Li_2O 5 モル以下、 Na_2O 5 モル以下、 SnO_2 5 モル以下、 Cr_2O_3 2 モル以下、 Co_2O_3 2 モル以下、 NiO 8 モル以下、 ZnO 8 モル以下、 Nb_2O_5 8 モル以下の少なくとも 1 個を含有したものを含む。なお、この場合は焼成により上記酸化物を生成するものを添加してもよい。この場合も、すぐれた圧電特性及び T_c が得られる。

この発明の磁器組成物を製造する際は、原料として PbO 、 NiO 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 Cr_2O_3 、 Co_2O_3 、 SnO_2 、 Li_2O 、 Na_2O を所要の組成が得られるように配合する。

れも急激に減少する。

この知見に基いて、 d_{50} 、 d_{90} 、 K_{B1} 、 K_{B2} 、 e_{50}/e_0 が共に大きく、かつ T_c が通常の使用において支障を来たさない程度に高い組成範囲を前記基本組成式において求めると、

$$0.860 \leq A \leq 0.986$$

$$0 \leq W \leq 0.70$$

$$0 \leq X \leq 0.60$$

$$\text{ただし、 } 0.25 \leq W + X \leq 0.70$$

$$0.20 \leq Y \leq 0.40$$

$$0.075 \leq Z \leq 0.375$$

を満足する組成範囲である。

この発明は、かかる組成範囲よりなる圧電磁器組成物にして、前記圧電特性及び T_c を満足するものを基本組成とする。

又、上記基本組成において、Pb の 5 モルを以下を Ca 、 Sr 、 Ba 原子の少なくとも 1 個で置換した圧電磁器組成物を含む。この場合も、 d_{50} 、 d_{90} 、 K_{B1} 、 K_{B2} 、 e_{50}/e_0 が共に大きく、かつ T_c も実用上支障をきたさない程度に高い圧電材料が

なお、必要に応じては、加熱により上記原料酸化物に分解する化合物、例えば PbO は Pb_2O_4 、 NiO は $NiCO_3$ 、 $CaCO_3$ は $Ca(HCO_3)_2$ 、 Cr_2O_3 は Cr_2O_7 、 Li_2O は Li_2CO_3 等の形で配合するか、又それら酸化物相互の化合物を原料として使用できる。

又、原料の一つである ZrO_2 には、しばしば少量の Hf を含有するため、混合結晶中の 4 倍金属性原子の位置の一部を Hf 原子が占めることが考えられるが、 Hf は Zr に比べ高価であり、工業的製造における使用は原価の高騰を来たすので、この発明では Zr の一部を Hf で置換することは考えず、又 Zr 中に存在する微量の Hf は無視して考える。

さらに、 Nb_2O_5 には数 % 以下の Ta_2O_5 が混入することがあるが、 Ta_2O_5 は Nb_2O_5 と化学的に類似の特性を示す。そのため、 Nb_2O_5 の 50 % 以下を Ta_2O_5 で置換した組成物の圧電特性は、 Nb_2O_5 のみを含有する組成物とほぼ同等の圧電特性が得られるので、数 % 以下の Ta_2O_5 が混入した Nb_2O_5 を

使つても配合上何ら問題は起らない。

この発明における前記基本組成式で表わした圧電磁器組成物において、組成範囲を限定したのは、次の理由による。

Aは第2図より明らかのように、0.960モル未満又は0.985モルを超えると圧電特性及びキュリ一点の改善効果が顕著でないから、0.960モル～0.985とした。

Yが0.20モル未満、Zが0.875モルを超えた範囲、又はYが0.40モルを超えた範囲ではK_{ds}又は、及び ϵ_{11}/ϵ_0 が小さくなる。

Wが0.70モル、X0.50モルをそれぞれ超え、かつ(W+X)が0.7モルを超えた範囲ではT_cが低下し、又(W+X)が0.26モル未満の範囲では ϵ_{11}/ϵ_0 が小さくなる。

したがつて、前記のごとく、W、X、Y、Zの組成範囲を前記のとおり限定した。

Pbの一部と置換されるCa、Sr、Baは、置換量が5モル%を超えるとd₃₃、K_{ds}、T_cが著しく

低下するので、5モル%以下に限定した。

Li₂O、Na₂O、SnO₂、Cr₂O₃、Co₂O₃、NiO、ZnO、Nb₂O₅は、いずれも ϵ_{11}/ϵ_0 を改善する効果があるが、Li₂O、Na₂O及びSnO₂はそれぞれ5モル%、Cr₂O₃、Co₂O₃はそれぞれ2モル%を超えると磁器材料の固有抵抗が減少し、機械的応力による破壊点が低下するので好ましくない。又、NiO、ZnO及びNb₂O₅は、いずれもこの発明磁器の基本組成を構成する成分であつて、これら酸化物を過剰に添加すれば前記磁器の基本組成を乱すので、それぞれ8モル%以下に限定した。

次に、この発明の実施例について説明する。

原料を、第1表に示した組成になるように秤量し、ポールミルにて湿式混合し850°Cで2時間仮焼した後、再度ポールミルにて粒径1μ程度に粉碎した。この粉碎粉を寸法5mm×5mm×12mmの角棒状に加圧成形し、1200°Cで1時間焼結を行つた。こうして得た焼結品の両面にAg電極を取り付け、100°Cのシリコンオイル中で4KV/mmの直流電界を80分間印加して分極処理を行つた。

分極処理後24時間経過した製品磁器の圧電特性及びキュリ一点を測定した。その結果を第1表に示す。なお、表中に*印を付した試料No.1, 7, 18, 27, 38, 86, 59は、この発明の組成範囲を外れた磁器で比較例としてあげた。

第1表に示す結果より、比較例に比べ、いずれもd₃₃、K_{ds}、 ϵ_{11}/ϵ_0 が著しく大きく、又T_cも非常に高い。したがつて、この発明の実施により、従来得ることができなかつた、すぐれた圧電特性と高いキュリ一点を有する圧電磁器を作ることができるのである。

(以下余白)

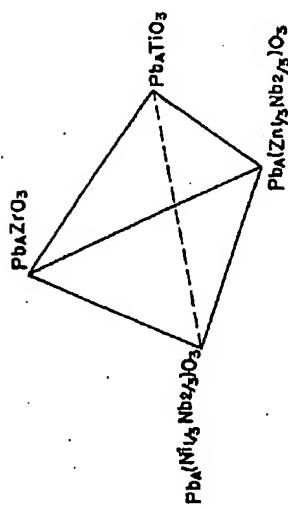
卷之三

(以下次頁繼續)

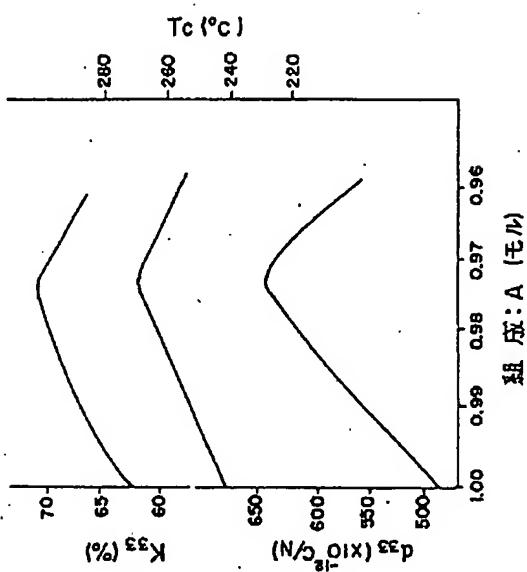
（以下次頁に續く）

試験番号	組成				PbO	酸化物	K ₃₃	d ₃₃	T _c
	A	Y	Z	(モル分)	(モル分)	(モル分)	(kg)	×10 ⁻¹² C/N	(K)
62	0.980	0.60	0	0.20	0.240	—	—	7.05	8280
63	0.980	0.50	0	0.25	0.25	—	—	7.30	9350
64	0.980	0.50	0	0.275	0.225	—	—	7.50	8870
65	0.980	0.60	0	0.275	0.125	—	—	7.00	3180
66	0.980	0.70	0	0.225	0.075	—	—	6.90	8260
67	0.950	0.60	0	0.25	0.15	Sr 2.5 Co ₃ O ₄ 2	7.05	4130	605
68	0.950	0.60	0	0.25	0.15	Sr 2.5 Cr ₂ O ₃ 2	7.25	4250	250
69	0.950	0.60	0	0.25	0.15	Ca 2.5 Cr ₂ O ₃ 2	7.80	4280	670
70	0.950	0.60	0	0.25	0.15	Ca 2.5 SrO 5	7.10	4210	630
71	0.950	0.60	0	0.25	0.15	Ba 2.5 Ni ₃ O 5	7.10	4180	625
72	0.950	0.60	0	0.25	0.15	Ba 2.5 Co ₃ O ₄ 2	7.00	4110	605
73	0.985	0.225	0.225	0.325	0.225	—	2.0	8	65.5
74	0.985	0.225	0.225	0.325	0.225	—	NiO 3	6.80	4850
75	0.985	0.225	0.225	0.325	0.225	—	Nb ₂ O ₅ 3	67.5	55.5

第1図



第2図



4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明における基本組成の四元組成図、第2図は組成Aと圧電特性(d₃₃, K₃₃)及びキュリー点(T_c)との関係を示す図表である。

出願人 住友特殊金属株式会社

代理人 押田良久